

(19)日本国特許庁

(1)特許出願公開

公開特許公報

昭52-117912

(5)Int. Cl².
C 04 B 35/16

識別記号

(6)日本分類
20(3) C 125庁内整理番号
7141-41

(3)公開 昭和52年(1977)10月3日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 6 頁)

(5)ジルコン含有組成物及びセラミック製物体の
製造方法イギリス国バーミンガム・ピ-
7. 5 ジエーアール・ネチエル
ス・ロングエーカー285

(1)特 願 昭52-36013

(7)出 願 人 フオセコ・トレーディング・エ
ー・ジー

(2)出 願 昭52(1977)3月29日

優先権主張 (3)1976年3月29日 (3)イギリス国
(1)12584/76スイス国7000チュール・ランゲ
ンヨンストラーゼ9(8)發明者 モーリス・ギルバート・ロジャ
ーズ

(9)代 理 人 弁理士 酒井正美

明細書

1. 発明の名称

ジルコン含有組成物及びセラミック製物体の製
造方法することを特徴とする、特許請求の範囲(1)の組
成物。

2. 特許請求の範囲

(1) ジルコンがプラズマ解離ジルコンであること
を特徴とする、微粉碎されたジルコンと少量の
アルカリ土類金属の酸化物又は遷移金属の酸化
物から成る組成物。(5) 耐火性酸化物、カーバイド又は珪酸塩材料、
及び/又は黒鉛をさらに含むことを特徴とする、
特許請求の範囲(1)ないし(4)の組成物。(2) 酸化物が、遷移金属の酸化物であり、プラズ
マ解離ジルコンの0.5ないし1重量%の量だけ
存在することを特徴とする、特許請求の範囲(1)
の組成物。(6) 組成物中のすべての成分の粒子の大きさが、
0.053mm以下であることを特徴とする、特許
請求の範囲(1)ないし(5)の組成物。(3) 酸化物が酸化鉄であり、プラズマ解離ジルコ
ンの0.5ないし1.5重量%の割合で存在するこ
とを特徴とする、特許請求の範囲(1)の組成物。(7) プラズマ解離ジルコンから成る微粉碎された
ジルコンと、少量のアルカリ土類金属の酸化物
又は遷移金属の酸化物とから成る組成物を成形
し、乾燥し、焼成することを特徴とする、ジル
コン含有セラミック製物体の製造方法。(4) 酸化物が酸化マグネシウムであり、プラズマ
解離ジルコンの1ないし3重量%の割合で存在(8) 製造を容易にするために、組成物に有機結合
剤を加えることを特徴とする、特許請求の範囲
(7)の方法。(9) 焼成が、1850°ないし1500℃の範囲の
温度で行なわれることを特徴とする、特許請求

の範囲(7)および(8)の方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、ジルコン含有組成物およびその組成物から作られたセラミック製物体を製造する方法に関するものである。

最も普遍のジルコンセラミック製物体は、18ないし25%のオーダーの気孔度を持ち、きめの粗いものであつて、従つて良好な表面仕上げを持つように、機械加工することが困難である。(気孔度が12ないし18%のオーダーで)気孔度の低いものは、細かく粉碎されたジルコンを用いて作ることができると、こうして作られたものは、熱衝撃抵抗が小さくなつてゐる。

きめの細かい構造をもち、完全に結つた又は気孔度ゼロのジルコン製物体は、熱プレスの技術により、又は(15ないし20%のオーダーの)大量の耐火性カラス相を用いて、ジルコンの量を下げることによつてのみ、これを作ることができる。

(3)

成形を成る形に成形し、その組成物を乾燥し、焼成することを特徴とする、ジルコン含有セラミック製物体の製造方法が提供される。成形へ成形は、有機結合剤を組成物中に添加して、これを容易にすることができる。この発明は、こうして作られたセラミック製物体を含んでゐる。

プラズマ解離ジルコンは、非結晶性シリカガラスの中に、単斜晶系のジルコニアの微結晶の存在する形のもので、ジルコニアとシリカとの一体的化合物から成り、ジルコンサンドをプラズマ焰で処理して得られる。プラズマ解離ジルコンの製造に適した装置は、英國特許第1248595号明細書及び米国特許第3708409号明細書中に記載されている。この材料に関するそれ以上のデーターは、米国特許第3749768号及び同第3811907号明細書中に見られる。プラズマ解離ジルコン中の、ジルコニア対シリカの比は、そのプラズマ解離ジルコンが地られスモークのジル

熱プレスの技術は、ジルコン製物体を高価にし、従つて一般に不経済であるが、ガラス相含有のジルコン製物体(ジルコン磁器)は、熱衝撃抵抗が劣り、ガラス状結合のために1000°C以上で使用できないので、応用分野が限られる。

或る用途では、とくに冶金工業では、大きな熱衝撃に耐えることができるが、(絶対および実測密度を基準にして計算して)(5%以下の)非常に低い気孔度のもので、本質的に空気を吐さない、ジルコンセラミック製物体が望まれる。

或る種のジルコンと選ばれた焼成剤とを使用すると、焼成により良好な特性のセラミック製物体を生ずるような組成物を得られるとが発見された。

この発明の第1の特徴によると、微粉碎されたプラズマ解離ジルコンと、少量のアルカリ土類金属の酸化物又は遷移金属の酸化物とから成る、組成物が提供される。

この発明の第2の特徴によると、上に述べた組

(4)

成中におけるそれらの比と、事实上同じである。プラズマ解離ジルコンは、0.053mm以下の粒子大に乾式で粉碎することによつて、微粉末にすることが望ましい。

使用できるアルカリ土類金属酸化物の例は、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化ストロンチウム及び酸化マグネシウムである。適当な遷移金属酸化物の例は、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化チタニウム、酸化クロム及び酸化マンガンである。アルカリ土類金属酸化物又は遷移金属酸化物の好ましい粒子大は、0.058mm以下である。

この組成物は、鋳造及び圧縮固化を含む種々の方法で、つくることができる。必要ならば、鋳造前にその組成物を発泡させることにより、軽量の詰込み用の材料を作ることもできる。この組成物は、また、粒子、纖維又は被覆物の形で用いることが可能である。

BEST AVAILABLE COPY

特開昭52-117912(3)

この組成物中に存在しているアルカリ土類金属酸化物又は遷移金属酸化物の量は、通常プラズマ解離ジルコンの重量の0.5乃至5%の範囲内にあるが、実際の量は、粒子状酸化物およびその粒子の大きさにより、プラズマ解離ジルコンの粒子の大きさにより、また、組成物が作られてのちに焼成される温度により異なつてくる。使用される酸化物が遷移金属酸化物であるときには、酸化物は、組成物中に重量で0.5ないし4%の量で、存在していることが望ましい。その組成物は、1850ないし1500℃の範囲の焼成温度で焼成したのちに、最高5%の気孔度を生ずるように調整するのが普通である。

アルカリ土類金属酸化物又は遷移金属酸化物の量は、組成物中に大量存在し過ぎると、熱衝撃特性が悪くなるので、熱衝撃特性が重要な場合には、最小に維持しなければならない。

珪化鉄の場合には、組成物中で最も望ましい量

(7)

の用途に用いられるセラミック製物体を製造するのに適している。その事例を以下に列挙する。

冶金用

大きな標準耐火物、例えば、炉天井、取鍋の内張、ウエル煉瓦及び供給機用ブロック。ブランジングベル。注湯ノズル、シュラウド(shrouds)、スライディングゲートバルブ、ストップバー。高炉用熱風の主管。定盤挿入物。るっぽ。

高温用

絶縁材。熱交換器。高温計および熱電対や。バーナーブロックおよび燃焼筒。輻射ガスバーナー。エンチユリ、ジェットノズルおよび内張材、ガスター・ビン構成材。

炉用、キルン付属物、マツフル管、凝固板(例えばチタン吸着、フェライト用)、凝固砂
触媒支持体。

摩耗抵抗材。

は、プラズマ解離ジルコンの重量の0.5ないし1.5%であり、液化マグネシウムの場合には、プラズマ解離ジルコンの重量の1ないし3%である。

この発明の組成物が作られ、1850℃と1500℃との間で焼成されるときには、ジルコニアとシリカとが再び結合してジルコンを形成し、その生成したジルコン組成物は、高密度、低気孔度、大きい熱衝撃抵抗の諸点で、また冶金に応用する場合には、フラックス及びスラグによる侵蝕に対して、化学的抵抗性が大きく、溶融金属に対して侵蝕抵抗が大きいという点で、ジルコンを基礎とする公知の組成物よりもすぐれている。

この組成物は、最終セラミック製物体の特性を変えるために、ムライト、溶融アルミナ、完全焼成マグネサイト、非解離又は普通のジルコン、黒鉛又はシリコンカーバイドのような、他の耐火性材料又は集合体を含んでもよい。

この組成物は、広汎な工業的利用分野で、各種

(8)

ガラスタンク用耐火材。

電気用

絶縁材、高電圧絶縁材、スパークプラグ、点火装置、バルブベース、真空管スペーサー、低抗器ベース、超短波減衰器、印刷回路および肉厚フィルム基材。

機械用

シャフトベアリング、針金引板ダイス、押出ダイス、織物ガイド。

サンドブラストノズル、粉末コンベヤー用耐摩耗挿入物、サイクロン内張材。

研磨材、粉碎機内張材。

といし用結合剤。

化学用

化学用炉器、ポンプシール、塔充填材、炉材、拡散器、通風装置、吸収装置、電気分解用隔膜。

次の実施例は、この発明を具体例によつて説明

実施例 1

8.9重量%のプラズマ解離ジルコン（すべて0.058 μ 以下）と、1重量%の酸化鉄（すべて0.058 μ 以下）とが混合され、ポリエチレングリコールとポリビニルアルコールとの50対50の重量比混合物を含む有機結合剤の8重量%水溶液がこれに加えられ、混合されて均質のプラスチック塊が得られた。そのプラスチック塊に、プラズマ解離ジルコンと酸化鉄の追加分が添加され、混合が脱けられ、塊が分解して自由に流れる粒子状粉末が得られた。

適当なダイスセットおよび150トンプレスを用いて、その粉末を580kg/cm²の最大圧力で押圧して、締め固め、ノズルを作つた。

締め固められたあとでは、ノズルは2.55g/cm³の嵩密度を持つていた。その後、ノズルをキルン中で18時間以上にわたって800℃まで徐々に昇温して焼成し、有機結合剤を除去した。その後、

(11)

種のジルコンセラミック製物体が作られ、その焼成嵩密度、見掛け気孔度、耐熱衝撃性、および耐候性が比較された。

得られた結果は、その組成の詳細と共に以下に表にされている。

ノズルを1時間70℃の割合で1450℃ないし1480℃まで加熱し、この温度に10時間維持した。焼成後、ノズルをキルン中で自然に冷却させた。

焼成されたノズルは、4.80g/cm³の嵩密度と、見掛け気孔度ゼロを示した（絶対比重を4.60g/cm³と仮定して）。プラズマ解離ジルコンで作られたが、酸化鉄を含まない同様のノズルは、締め固め後には2.55g/cm³の嵩密度と、焼成後には8.75g/cm³の嵩密度と、焼成後には18.5%の見掛けの気孔度を示した。

この発明のノズルは、アルミニウムキルド端を入れる容器用にとくに有用であり、それは酸素の流入を許さず、従つて鋼中のアルミニウムの酸化を許さないことによると考えられる。

実施例 2

実施例1に記載した場合、締め固め、および焼成方法を用い、また種々のジルコンを用いて、種

(12)

ジルコンの種類	添加物 酸化物	嵩密度 g/cm ³	見掛け 気孔度%	耐熱 衝撃性	耐摩耗性
粉碎ジルコン (すべて0.104mm以下)	なし	8.4	90-85	良好	劣
粉碎ジルコン (すべて0.104mm以下)	1% Fe ₂ O ₃	3.7	25	劣	良好
粉碎ジルコン (すべて0.104mm以下)	2% MgO	3.4	30-35	良好	良好
ジルコンサンド	なし	8.4	30-35	良好	劣
ジルコンサンド+粉碎ジルコン (すべて0.104mm以下)	なし	8.5	28-30	良好	劣
ジルコンサンド+粉碎ジルコン (すべて0.104mm以下)	2% MgO	3.5	28-30	良好	良好
微粉碎ジルコン (10ミクロン)	なし	8.9	18	劣	良好
微粉碎ジルコン (10ミクロン)	2% MgO	3.9-4.0	14-18	劣	良好
微粉碎ジルコン (10ミクロン)	1% Fe ₂ O ₃	3.9-4.0	14-18	劣	良好
プラズマ解離ジルコン (平均粒子大2.8ミクロン)	なし	8.7-8.9	18-23	良好	良好
プラズマ解離ジルコン (平均粒子大2.8ミクロン)	1% Fe ₂ O ₃	4.8	0-2	良好	非常に良好
プラズマ解離ジルコン (平均粒子大2.8ミクロン)	2% MgO	4.4	<5	良好	非常に良好

(14)

見掛けの気孔度は、測定された密度（焼成嵩密度）と理論密度（絶対密度）から、理論密度を4.60 g/cm³と仮定して、計算された。

上記表中で述べられている熱衝撃抵抗と耐摩耗性試験とは、標準的な実験室の試験よりは、むしろ経験的な試験によつた。溶融金属用の耐火材についての意義ある試験を行なうのが困難であることは、ブリティッシュ・セラミック・ソサイエティの会報第75巻第6号1976年11月／12月号「テスティング・オブ・リフラクトリズ・フォー・キャスティング・ペイ・アブリケイションズ」の中で、シー・ダブリュー・ハーデイおよびマー・ビー・カースウェルによつて、詳細に記載されており、その紙上で記載されている試験に類似の酸素アセチレン焰試験が、この発明のセラミックを試験するために用いられた。酸素アセチレン焰トーチは、8ないし9mmの焰長を持ち、最高の焰温

た物体の形は、ノズルの形であり、焰かノズルの内面（一般に円筒状である）に沿つて徐々に通過せしめられた。もしノズルが亀裂を生じる傾向にあれば、熱衝撃抵抗が劣ると判断され、逆に、もし亀裂発生の証拠がなければ、熱衝撃抵抗は良いと判断された。

耐摩耗性は、50mm幅の木のブロック上に付設した50mmの幅の柔軟な研磨ベルトを研磨機として用いて、実質的な直角なうね、例えば正方形の端を削り取るように試みることによつて、判定された。研磨ベルト上のアルミナは、0.5mmの粒子大であつた。

或る場合には、そのような研磨ベルトを手により、適当な圧力を加えて用いて、数回往復すると、その端又はうねを削り取つて平坦にするに充分である。そのような材料は、耐摩耗性が劣るものとして分類された。もし、非常な困難を伴なつて、

を多く生じて、始めて平坦面が作られたならば、耐摩耗性が良いものとして、分類された。もし、うねに何等の外観上の変化なしに、生成するものすべてが、研磨ベルトの破壊物であれば、耐摩耗性は非常に良いものとして分類された。

表から分るように、この発明のジルコン組成物だけが、大きい嵩密度と極端に小さい気孔度と、良好な熱衝撃抵抗及び良好又は非常に良好な耐摩耗性とを兼ね備えている物体を形成している。

実施例 8

プラズマ解離ジルコン（平均粒子大 5.8 ミクロン）と、重量で 1 % ないし 4 % の範囲内の割合の酸化コバルトとから、次の方法によつて、ジルコンセラミック製物体が作られた。

パドルミキサーを用いて、プラズマ解離ジルコンと酸化コバルトとが一緒に混合された。こうして得られた混合物が、200タ容量の高速粉末混合機中に 1 回分ずつ供給され、各回の混合物は、

(17)

次の結果が得られた。

酸化コバルト %	嵩密度 g/cm ³	見掛けの気孔度 %
0	8.80	27.2
1	8.90	15.2
2	4.07	11.4
3	4.15	9.7
4	4.18	9.0

出願人 フォセコ・トレーディング・エー・ジー

代理人 弁理士 酒井正美

その後パドルミキサーに返され、一緒に混合された。

約 100,000 の分子量を持つポリアクリルアミドの 18 重試水溶液が、パドルミキサー中で、ジルコンとコバルトとの混合物に加えられ、その割合を 100タの粉末に対して 8 ml の溶液とし、混合が继续され、自由に流れる粒子状粉末が作られた。その後、粒子状粉末は、420 kg/cm² の圧力で 10 cm × 1.5 cm × 1 cm の長方形の棒に押圧された。

棒はオープン中で乾燥され、キルンの中において 1,480 °C で 5 時間焼成された。焼成以前には、棒の密度は 2.50 g/cm³ であつた。焼成後には、棒は冷却され、嵩密度及び見掛けの気孔度が、その後に測定された。

平均粒子の大きさが 5.8 ミクロンで、酸化コバルトを含まないプラズマ解離ジルコンから、同様な棒が製造された。

(18)